

COATED METALLIC MATERIAL PREPARED BY FORMING UNDERCOAT FOR FILM LAMINATION ON THE SURFACE OF METALLIC MATERIAL AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP10046101

Publication date: 1998-02-17

Inventor: YOSHIDA MASAYUKI; EBARA RYOJI

Applicant: NIHON PARKERIZING

Classification:


- International: C09D161/08; B32B15/08; C09D161/04; C09D161/06; C23C22/07; C23C22/08; C23C22/36; B32B15/08; C09D161/00; C23C22/05; (IPC1-7): C09D161/08; C23C22/07

- European: B32B15/08; C09D161/06; C23C22/08; C23C22/36; C23C22/36A

Application number: JP19960219282 19960801

Priority number(s): JP19960219282 19960801

Also published as:

 WO9805804 (A1)
EP0951581 (A1)
EP0951581 (A4)
EP0951581 (A0)
BR9710781 (A)

more >>

Report a data error he

Abstract of JP10046101

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an undercoat which can give a coated metallic material which is excellent in moldability, corrosion resistance and adhesion of a laminate film in film lamination by coating the surface of a metallic material with a film made from a specified polymer and having a specified thickness. SOLUTION: The surface of a metallic material is coated with an undercoat for film lamination, made from a polymer comprising structural units represented by formula I (wherein X<1> is H or Z<1> represented by formula II; R<1> and R<2> are each H, a 1-10C alkyl or a 1-10C hydroxyalkyl; Y<1> is H hydroxyl, a 1-5C alkyl, a 1-5C hydroxyalkyl, a 6-12C aryl, benzyl or a group represented by formula III; R<3> and R<4> are each the same as R<1> ; and Y<2> is H or a benzene ring including Y<1>) and having a film thickness of 5-500nm to obtain a coated metallic material having a coating weight of 5-50mg/m<2> (in terms of carbon) and a surface coverage of 90% or above.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 5

刊行物 5

【添付書類】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-46101

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	F I
C09D161/08	PHE	C09D161/08
C23C 22/07		C23C 22/07

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全11頁)

(21) 出願番号	特願平8-219282	(71) 出願人	000229597 日本パーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月1日	(72) 発明者	吉田 昌之 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
		(72) 発明者	江原 良治 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 坂口 昇造

(54) 【発明の名称】 金属材料の表面にフィルムラミネート用下地皮膜を形成させた被覆金属材料、およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属材料の表面にフィルムラミネート用下地皮膜を形成させた被覆金属材料において、成形性、耐食性、ラミネートフィルム密着性および環境安全性に優れた被覆金属材料、およびその製造方法の提供。

【解決手段】 金属材料の表面にフィルムラミネート用下地皮膜を形成させた被覆金属材料であって、皮膜が特定構造単位よりなるフェノール、ナフトールもしくはビスフェノール-ホルムアルデヒド樹脂からなり、皮膜厚が5〜500nmであり、皮膜の全付着量が炭素として5〜500mg/m²であり、かつ該皮膜が金属材料表面の90%以上を被覆している該被覆金属材料、およびその製造方法。

(2)

特開平10-46101

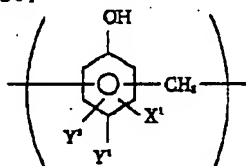
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属材料の表面にフィルムラミネート用下地皮膜を形成させた被覆金属材料であって、皮膜が下記式(Ⅰ)で示される構成単位よりなる重合体からなり、皮膜厚が5～500nmであり、皮膜の全付着量が炭素として5～500mg/m²であり、かつ該皮膜が金属材料表面の90%以上を被覆している該被覆金属材料:

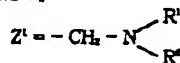
【化1】



(Ⅰ)

【式中、X'はそれぞれの構成単位において独立に水素原子または下記式(Ⅱ)】

【化2】

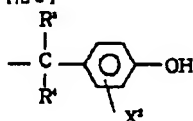


(Ⅱ)

【式中、R'およびR''は、互いに独立に、水素原子、C₁～C₁₀のアルキル基またはC₁～C₁₀のヒドロキシアルキル基を表す】で表されるZ'基を表し、

Y'およびY''は、Y'が水素原子、水酸基、C₁～C₁₀のアルキル基、C₁～C₁₀のヒドロキシアルキル基、C₆～C₁₀のアリール基、ベンジル基または下記式(Ⅲ)】

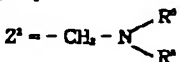
【化3】



(Ⅲ)

【式中、R'およびR''は、互いに独立に、水素原子、C₁～C₁₀のアルキル基、またはC₁～C₁₀のヒドロキシアルキル基を表し、X'は、Y'が上記式(Ⅲ)で表される基である場合、式(Ⅰ)で表されるそれぞれの構成単位において独立に水素原子または下記式(Ⅳ)】

【化4】



(Ⅳ)

【式中、R'およびR''は、互いに独立に、水素原子、C₁～C₁₀のアルキル基、またはC₁～C₁₀のヒドロキシアルキル基を表す】で表されるZ'基を表す】で表される基を表し、Y'が水素原子を表すか、またはY'とY''に隣接する位置に存在する場合のY'がY'とY''との間の結合も含めて一体となって融合ベンゼン環を表し、ここにおいて、Z'基+Z'基の導入率はベンゼン環1個あたり0.2～1.0個である】。

【請求項2】 式(Ⅰ)においてYが式(Ⅲ)で表される基である請求項1記載の被覆金属材料。

【請求項3】 皮膜中にリン酸系化合物を金属材料に対しリンとして0.1mg/m²以上含有している請求項1記載の被覆金属材料。

【請求項4】 皮膜中に有機ケイ素化合物を金属材料に対しケイ素として0.1mg/m²以上含有している請求項1記載の被覆金属材料。

【請求項5】 請求項1記載の重合体と水からなり、pHを2.5～6.5に調整した水系組成物であって、重合体の濃度が0.1g/L以上である該水系組成物を金属材料の表面と接触させて該表面と反応させることによりフィルムラミネート用下地皮膜を形成させ、ついで該表面を水洗、乾燥することを特徴とする被覆金属材料の製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の重合体と水からなる水系組成物であって、重合体の濃度が0.01g/L以上である該水系組成物を金属材料の表面に塗布して該表面にフィルムラミネート用下地皮膜を形成させ、ついで該表面を乾燥することを特徴とする被覆金属材料の製造方法。

【請求項7】 水系組成物がリン酸系化合物および有機ケイ素化合物の少なくとも1種を0.01g/L以上含有する請求項5項または6項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フィルムをラミネートする金属材料の表面に、このフィルムと金属材料表面との密着性を高め、かつラミネートされた金属材料の耐食性を向上させる、フィルムラミネート用の下地皮膜を形成させた被覆金属材料、およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、フィルムがラミネートされた金属材料を絞り加工や絞りしごき加工、ストレッチドロー加工等の厳しい加工に付しても、フィルムが剥離しないような高いフィルム密着性を与え、かつフィルムがラミネートされた金属材料およびそれからの成形品に高い耐食性を与える、フィルムラミネート用下地皮膜を形成させた被覆金属材料、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属材料(鉄鋼材料、アルミニウム材料等)の多くは種々の加工がなされた後に塗装され、家電製品やビール等の飲料缶等に広く利用されている。一般に、塗装には、溶剤系もしくは水系の塗料が使用され、その後、焼付けが行われる。この塗装工程において、塗料に起因する廃棄物(廃溶剤等)が産業廃棄物として排出され、また、焼付け時に飛散する有機化合物(溶剤や低分子の化合物)や排ガス(主に炭酸ガス)が大気へ放出されている。近年、地球環境保全を目的とし、これら産業廃棄物や排ガスを低減しようとする取組みが行われている。この中で、塗装に代わるものとしてフィルムを

(3)

特開平10-46101

3

ラミネートする技術が注目されている。

【0003】今までに、フィルムをラミネートし製缶する缶の製造方法やこれに関連する発明が多数提案されている。例えば、軟鋼板にポリエチレンフィルムを被覆し絞りしごき加工する「絞りしごき罐の製造方法（日本特許第1571783号）」、所定の配合度をもつ熱可塑性ポリエステル被覆を接着させた材料を用い製缶した

「絞りしごき罐（日本特許第1711723号）」、結晶性の熱可塑性樹脂を被覆し特定の加工をする「薄肉化深絞り缶の製造方法（特開平2-263523号公報）」、熱可塑性樹脂をエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルフィルムとしこれを被覆した金属板を用いる「被覆深絞り缶の製造方法（特公平7-57385号公報）」、金属板と特定の熱可塑性樹脂の被覆層とからなる積層金属板を使用し高度の薄肉化を行った「薄肉化絞り缶の製造方法（特開平3-133523号公報）」、内側最表面に熱可塑性ポリエステル樹脂の被覆層と無機酸化層、外側表面に展延性金属のメッキ層を備え、メッキ層は特定量のすず層、ニッケル層およびアルミニウム層の1種または2種以上とし、特定の絞りしごき率となるように薄肉化することによる「絞りしごき罐（日本特許第1670957号）」が挙げられる。

【0004】さらに、加工用ラミネート金属材料の有機被覆材料を配向性熱可塑性樹脂フィルムとし再絞り加工時に結晶化度および配向度が高まるようにすると共に、潤滑剤を含めた特定の絞り条件のもとで加工することにより、深絞り缶に経済的な薄肉化を達成し、かつ被覆材料を強度、耐久性に優れた保護層を形成する「被覆薄肉缶の製造方法（特開平4-91825号公報）」、鋼板面に錫含有金属を被覆率20～80%の範囲で被覆し、さらに金属クロムおよびクロム水和酸化物を被覆し、この缶素材を深絞り缶とする「深絞り缶及びその製造方法（特開平6-218465号公報）」、金属板の両面または片面に、特定の固有粘度を有するポリエステル樹脂層を形成することによって、薄肉化深絞り缶用金属板に要求される優れた加工性、加工耐食性、特に成形された缶胴部における耐デンティング性（耐衝撃加工性）を付与する「耐デンティング性に優れた薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板（特開平4-224936号公報）」が挙げられる。

【0005】さらに、特定の諸条件を満足する冷延鋼板を基体とする表面処理鋼板の有機樹脂被覆構造物を薄肉化絞り成形することによる「薄肉化絞り缶の製造方法（特公平7-108706号公報）」、鋼板上に特定条件にて錫含有金属を被覆し、さらにその全面に金属クロム、クロム水和酸化物と有機樹脂を順次被覆することにより、耐食性に優れた深絞り缶を製造する「深絞り缶及びその製造方法（特開平5-255864号公報）」、上層がポリカーボネート樹脂、下層がポリエステル樹脂からなる複合樹脂層で金属板を被覆することにより薄肉

4

化深絞り缶等に通ずるようにした「ポリカーボネート樹脂被覆金属板およびその製造方法（特開平6-228915号公報）」、金属板の表面をポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂を特定割合でブレンドした樹脂層で被覆することにより、耐低温衝撃加工性に優れるようにした「樹脂被覆金属板およびその製造方法（特開平6-255022号公報）」、レトルト処理を施す前の状態で、金属板近傍のポリエステル樹脂層の結晶化分率と残存二軸配向度を特定することにより、缶用材料に要求される加工性、耐食性に優れ、レトルト処理を施しても缶外面が乳白色化しないようにした「耐熱水性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板（特開平8-155860号公報）」が挙げられる。

【0006】さらに、熱可塑性樹脂フィルムを被覆した鋼板において、鋼板表面面々にクロム、錫の各メッキ層およびクロム水和酸化物層を特定に形成することにより、加工後のフィルム密着性と耐食性の向上を図った「ラミネート鋼板およびその原板（特開平7-138786号公報）」、缶の内面側のポリエステルフィルムは表面が二軸方向に分子配向され、原子間力顕微鏡で視野の表面から粗い部分を選び出し、測定した突起部の大きいものの3点平均高さを特定して、炭酸飲料を開封したときの泡吹き現象を有効に防止した「缶用被覆金属板及びそれから形成されたシームレス缶（特開平8-238818号公報）」、有機樹脂の主成分の配向結晶を含むポリエステル樹脂の固有粘度と軸配向度と面配向度とを特定することにより、耐衝撃性、耐食性の向上を可能にした「耐衝撃性に優れた2ピース缶（特開平7-178485号公報）」等が挙げられる。

【0007】これらの発明では、密着下地としてクロム酸処理、クロム酸/リン酸処理または電解クロム酸処理で形成された無機酸化物層を使うもの（前記、日本特許1670957号）、金属クロムおよびクロム水和酸化物を使うもの（前記、特開平6-218465号公報）、電解クロム酸処理鋼板、TFS（Tin Free Steel）、クロム水和酸化物皮膜、複層めっき、合金めっきを使うもの（前記、特開平6-224936号公報）、クロムとして3～30mg/m²のクロム水和酸化物皮膜を使うもの（前記、特開平6-228915号公報）、すずメッキ鋼板、TFS（前記、特開平6-138788号公報）等が開示されている。これら発明を大別するとスズメッキとクロム系の皮膜に分けられる。しかしながら、スズは高価であること、クロム系は処理に有害な6価クロムを使用すると入った問題を有している。

【0008】実際に上記開示の発明を利用し製缶工程での塗装工程を省略したシステムが実用化されている。これは、TFSにポリエステル系フィルムをラミネートし、ストレッチドローにて製缶する方法である。この方法では、従来、行われていた塗装工程（塗布・焼付け）

(4)

特開平 10-46101

5

6

が省略され、塗膜の代わりをラミネートしたフィルムが果たしている。この技術は飲料缶の新しい製造システムとして非常に注目されている。しかしながら、現状では、フィルムラミネート後に厳しい加工が施されるために、フィルムに対してフィルムが高い密着性を有し、加工後も種々の内容物により腐食されない耐食性も兼ね備えていなければならないといった性能を満足するラミネートフィルムまたはラミネート方法は開発されておらず、クロム系の皮膜処理が施された TFS が独占的に使用されている。しかしながら、先に述べたように、皮膜処理に有害な 6 価クロムを使用することより、ノンクロム系の処理および処理皮膜が強く望まれているのである。

【0009】

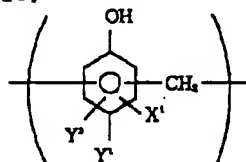
【発明が解決しようとする課題】本発明は前記従来技術の有するこれらの問題点を解決するためのものであり、より具体的には、ノンクロム系のフィルムラミネート用下地皮膜を形成させた被覆金属材料であって、その上にラミネートフィルムを施した場合に、絞り加工や絞りしごき加工、ストレッチドロー加工など厳しい加工工程を経た後においても、優れたラミネートフィルム密着性を示すと共に優れた耐食性を示す被覆金属材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するための手段について鋭意検討した。その結果、金属材料の表面に、特定の重合体を特定の皮膜厚、特定の付着量および特定の被覆率で被覆した被覆金属材料が該目的を達成することを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、金属材料の表面にフィルムラミネート用下地皮膜を形成させた被覆金属材料であって、皮膜が下記式 (I) で示される構成単位よりなる重合体からなり、皮膜厚が 5~500nm であり、皮膜の全付着量が炭素として 5~500mg/m² であり、かつ該皮膜が金属材料表面の 90% 以上を被覆している被覆金属材料：

【0011】

【化 5】

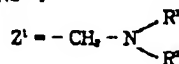


(I)

【0012】【式中、X' はそれぞれの構成単位において独立に水素原子または下記式 (II)】

【0013】

【化 6】

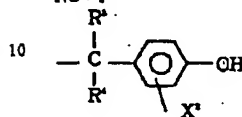


(II)

【0014】(式中、R' および R' は、互いに独立に、水素原子、C₁~C₁₁ のアルキル基または C₁~C₁₁ のヒドロキシアルキル基を表す) で表される Z' 基を表し、Y' および Y' は、Y' が水素原子、水酸基、C₁~C₁₁ のアルキル基、C₁~C₁₁ のヒドロキシアルキル基、C₁~C₁₁ のアリール基、ベンジル基または下記式 (III)】

【0015】

【化 7】

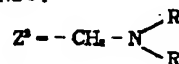


(III)

【0016】(式中、R' および R' は、互いに独立に、水素原子、C₁~C₁₁ のアルキル基、または C₁~C₁₁ のヒドロキシアルキル基を表し、X' は、Y' が上記式 (I) で表される基である場合、式 (I) で表されるそれぞれの構成単位において独立に水素原子または下記式 (IV)】

【0017】

【化 8】



(IV)

【0018】(式中、R' および R' は、互いに独立に、水素原子、C₁~C₁₁ のアルキル基、または C₁~C₁₁ のヒドロキシアルキル基を表す) で表される Z' 基を表す) で表される基を表し、Y' が水素原子を表すか、または Y' と Y' に隣接する位置に存在する場合の Y' が Y' と Y' との間の結合も含めて一体となって縮合ベンゼン環を表し、ここにおいて、Z' 基 + Z' 基の導入率はベンゼン環 1 個あたり 0.2~1.0 個である] に関する。

【0019】上記において、式 (I) における Y' は式 (III) で表される基であることがラミネートフィルムと金属材料との密着性を高める観点から好ましい。また、上記被覆金属材料は皮膜中にリン酸系化合物および/または有機ケイ素化合物を含有していることが、ラミネートフィルムと金属材料との密着性を高める観点から好ましい。上記被覆金属材料は、上記フィルムラミネート用下地皮膜を反応型皮膜として施しても良く、塗布型皮膜として施しても良い。ここで「反応型」とは金属材料表面と反応させて、その後、表面に残存する未反応物を水洗で除去し、乾燥する処理方法を意味し、塗布型とは、塗布して水洗なしで乾燥する処理方法を意味する。

【0020】反応型皮膜を形成させる場合の被覆金属材料の製造方法として、本発明はまた上記重合体と水からなり、必要に応じてリン酸系化合物および有機ケイ素化合物の少なくとも 1 種を含有し、pH を 2.5~6.5 に調整した水系組成物であって、重合体の濃度が 0.1g

50

(5)

特開平 10-46101

7

8

／L以上であり、存在させる場合のリン酸系化合物および有機ケイ素化合物の少なくとも1種の濃度が0.1g／L以上である疎水系組成物を金属材料の表面と接触させて該表面と反応させることによりフィルムラミネート用下地皮膜を形成させ、ついで該表面を、水洗、乾燥することを特徴とする被覆金属材料の製造方法に関する。

【0021】塗布型皮膜を形成させる場合の被覆金属材料の製造方法として、本発明はまた上記重合体と水からなり、必要に応じリン酸系化合物および有機ケイ素化合物の少なくとも1種を含有する水系組成物であって、重合体の濃度が0.01g／L以上であり、存在させる場合のリン酸系化合物および有機ケイ素化合物の少なくとも1種の濃度が0.01g／L以上である疎水系組成物を金属材料の表面に塗布して該表面にフィルムラミネート用下地皮膜を形成させ、ついで該表面を乾燥することを特徴とする被覆金属材料の製造方法に関する。

【0022】

【発明の実施の形態】以下に本発明の内容について詳しく説明する。本発明の被覆金属材料に用いる金属材料は特に制限されないが、工業上、鉄鋼材料やアルミニウム系材料が主として挙げられる。また、金属材料の形状についても特に制限はないが、フィルムをラミネートしやすい形状、例えば、板状、シート状、コイル状が好ましい。

【0023】本発明の被覆金属材料に用いる重合体については、式(1)中、X'は前記したごとく、それぞれの構成単位において独立に、水素原子または式(11)で表されるZ'基である。式(11)中、R'、R'は、互いに独立に、水素原子、C₁～C₁₀のアルキル基またはC₁～C₁₀のヒドロキシアルキル基を表すが、C₁₁以上のアルキル基またはヒドロキシアルキル基では官能基がバルキーすぎて皮膜が粗となり耐食性が低下する。式(1)中、Y'は前記したごとく、水素原子、水酸基、C₁～C₁₀のアルキル基、C₁～C₁₀のヒドロキシアルキル基、C₁～C₁₀のアリール基、ベンジル基、ベンゾ基または式(111)で表される基を表すが、またはY'およびY'との間の結合と一体となって縮合ベンゼン環を表すが、C₁₁以上のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基またはC₁₁以上のアリール基では樹脂がバルキーとなり立体障害を引き起こし緻密な耐食性、密着性に優れた皮膜にならない。Y'としては密着性の観点から式(111)で表される基が好ましい。

【0024】また、前記したごとく、Z'基+Z'基の導入率はベンゼン環1個あたり0.2～1.0個である。このことは、例えば、前記式(1)で表される構造単位が100個結合してできた重合体であって、Z'基+Z'基が100個導入されているとすると、Z'基+Z'基の導入率は、Y'が式(111)で表される基でない場合には1.0であり、Y'が式(111)で表される基である場合には0.5であることを意味する。Z'基+Z'

基の導入率が0.2未満では樹脂と金属材料との密着性が十分でなく、加工時にフィルムが剥離しやすくなる問題がある。Z'基+Z'基の導入率が1より大きいとバルキーすぎて皮膜が粗となり耐食性が低下する可能性がある。

【0025】本発明の被覆金属材料の皮膜を構成する式(1)で表される重合体は常法により製造し得る。例えば、式(1)で表される重合体は、フェノール化合物、ナフトール化合物またはビスフェノール類(ビスフェノールA、F等)とホルムアルデヒドとを重合縮合し、ついでホルムアルデヒドとアミンを用いて官能基X'、X'を導入することにより製造し得る。ホルムアルデヒドとしては通常ホルマリンを用いる。重合体の分子量については特に制限はないが、通常1000～100万程度、好ましくは1000～10万程度、特に1000～1万程度であるのが適当である。分子量の測定は皮膜を剥離した後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって行うことができる。

【0026】また、前記したごとく、本発明の被覆金属材料は皮膜中にリン酸系化合物および/または有機ケイ素化合物を含有していることが、ラミネートフィルムと金属材料との密着性を高める観点から好ましい。かかる目的に使用し得るリン酸系化合物としては、リン酸もしくはその塩、縮合リン酸もしくはその塩、リン酸ジアルコニウム、リン酸チタン等を挙げることができる。ここで、塩としてはアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩を挙げることができる。また、有機ケイ素化合物としては、ビニルエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0027】リン酸系化合物の金属材料に対する使用量は、上記目的を達成するためには、リンとして0.1mg／m²以上であることが必要であり、200mg／m²以下であることが好ましい。0.1mg／m²未満ではラミネートフィルムの密着性を高める効果が認められず、200mg／m²を超えると、コストが高くなる。有機ケイ素化合物の金属材料に対する使用量は、上記目的を達成するためには、ケイ素として0.1mg／m²以上であることが必要であり、100mg／m²以下であることが好ましい。0.1mg／m²未満では密着性を高める効果が乏しく、100mg／m²を超えると、コストが高くなる。なお、リン付着量およびケイ素付着量は市販の蛍光X線分析装置で定量することができる。すなわち、リンまたはケイ素の付着量が既知で付着量の異なるサンプルを複数測定し、この際の強度(cps)より、強度-付着量の検量線を作成する。同様の条件で本発明の被覆金属材料からサンプルを切り出し、測定す

(6)

特開平 10-46101

9

10

る。この測定強度を検量線に基づき付着量に変換する。

【0028】本発明の被覆金属材料の下地皮膜については皮膜厚が5~500nmであることが必要であり、15~300nmであることが好ましく、50~300nmであることがさらに好ましい。皮膜厚が5nm未満ではラミネートフィルムの優れた密着性が得られず、500nmを超えると金属材料の有する色調を損ねる可能性が高い。また、下地皮膜の全付着量は炭素として5~500mg/m²の範囲にあることが必要であり、50~200mg/m²の範囲にあることが好ましい。下地皮膜の全付着量が5mg/m²未満では優れた密着性が得られず、500mg/m²を超えると金属材料の有する色調を損ねる可能性が高い。本発明の被覆金属材料の下地皮膜については、さらに、該皮膜が金属材料の表面の90%以上を被覆していなければならない。90%未満の被覆率では加工時にフィルムが剥離しやすい。

【0029】上記炭素付着量、皮膜厚および被覆率の測定方法について以下に説明する。炭素付着量の測定は市販の表面炭素分析装置を用いて測定する。すなわち、まず本発明の被覆金属材料を適当なサイズ(20~50cm²程度)に切り出してサンプルとする。表面炭素分析装置はサンプルを昇温し、表面に存在する炭素を酸化してガス化し、このガスをIR(赤外吸収)で定量する原理となっている。測定条件は表面の炭素を酸化してガス化させる条件であれば良いが、一般に400~500℃で5~10分の条件で測定することが好ましい。皮膜厚および被覆率は市販のXPS(X線光電子分光分析)装置で定量する。XPSとはサンプルを超高真空(10⁻⁵Pa以下)においてX線で励起し、この際に放出される光電子を分析する装置である。この光電子の強度と感度係数より表面に存在する原子の比率を計算することができる。なお、皮膜厚および被覆率の定量計算方法はすでに確立されたものであり、プログラムとして市販されている。

【0030】まず被覆率の測定について説明する。大気にさらされたサンプルは必ず何らかの汚染を受けている。このため、大気中で清浄にしたサンプルでもXPSで分析すると最表面には炭素等の汚染物が検出される。この影響を除去するため、本発明における被覆率の算定に際しては、最表面をアルゴンで若干スパッタリング(2nm)してから分析を行っている。すなわち、XPS分析装置に併設されている市販のアルゴンスパッタリングガンを用いて表面を2nmスパッタリングして汚染物を除去した後、X線で表面を励起し光電子を分析した。X線で励起した後、ワイドスキャンと呼ばれる分析を行い、まず、表面に存在する原子の定性を行う。本発明において下地皮膜で検出される元素は、通常、炭素、酸素、リン、ケイ素、ジルコニウム、チタン、金属材料(鉄、アルミニウム)が主である。定性にて測定された元素について定量計算を行い、これより金属材料の原子

%であるAを算出する。このAを用いて被覆率を次式(V)により計算する。

$$\text{被覆率} = 100 - A \quad (V)$$

【0031】次に、皮膜厚は上述のアルゴンスパッタリングガンを用いて測定する。皮膜厚が既知(透過電子顕微鏡等で測定)の皮膜厚が異なる幾つかのサンプルについて皮膜厚を測定する。まず、各サンプルについて、アルゴンスパッタリング-光電子分析を数回繰り返す。上記被覆率が40%になるまでを皮膜が存在したと仮定し、これに要したスパッタリングの積算時間と皮膜厚との間の検量線を作成する。ついで、本発明の被覆金属材料からのサンプルを分析し、被覆率が40%になるまでのスパッタリング積算時間と検量線より皮膜厚を算出する。

【0032】次に、本発明の被覆金属材料の製造方法について説明する。金属材料にフィルムラミネート用下地皮膜を施して本発明の被覆金属材料を製造するに先立ち、まず金属材料表面を清浄にする必要がある。すなわち、工業的に使用される金属材料は圧延油が付着していたり、防錆油等が塗布されていることが多いので、これらを除去(脱脂)する必要がある。脱脂方法は特に制限されず、一般的に使用される溶剤脱脂、アルカリ脱脂または酸系脱脂を採用することができる。本発明の被覆金属材料は、すでに述べたごとく、前述したフィルムラミネート用下地皮膜を反応型皮膜として施すことにより製造しても良く、塗布型皮膜として施すことにより製造しても良い。ここで「反応型」とは、すでに述べたごとく、金属材料表面と反応させて、その後、表面に残存する未反応物を水洗で除去する処理方法の意味し、塗布型とは、塗布して水洗し乾燥する処理方法の意味する。

【0033】反応型皮膜を形成させる場合の本発明の被覆金属材料の製造は、すでに述べたごとく、上記重合体と水からなり、必要に応じリン酸系化合物および有機ケイ素化合物の少なくとも1種を含有し、pHを2.5~6.5に調整した水系組成物であって、重合体の濃度が0.1g/L以上であり、存在させる場合のリン酸系化合物および有機ケイ素化合物の少なくとも1種の濃度が0.1g/L以上である該水系組成物を金属材料の表面と接触させて該表面と反応させることによりフィルムラミネート用下地皮膜を形成させることにより行うことができる。

【0034】上記において重合体、リン酸系化合物および有機ケイ素化合物としては、本発明の被覆金属材料についての説明で挙げたものと同じものを挙げることができる。pHは好ましくは3.0~5.0に調整する。pHが2.5未満であると皮膜の形成が充分でなく、6.5を超えると水系組成物の安定性に問題が生じる。このpHの調整は、必要に応じ、リン酸、縮合リン酸、フッ化水素酸等の酸、特に氫酸、水酸化ナトリウム等に

(7)

特開平10-46101

11

より行うことができる。これらの酸はエッチング剤として作用する。また、このエッチング効率を高めるために、すなわちエッチング助剤として過酸化水素等を用いることができる。重合体の濃度は0.1g/L以上であることが必要であり、0.1~10g/Lであることが好ましく、0.3~3g/Lであることがさらに好ましい。重合体の濃度が0.1g/L未満であると皮膜の形成が充分でなく、10g/Lを超えるとコストが高くなる。リン酸系化合物および有機ケイ素化合物の少なくとも1種の濃度は0.1g/L以上であることが必要であり、0.1~30g/Lであることが好ましく、0.3~1g/Lであることがさらに好ましい。リン酸系化合物および有機ケイ素化合物の少なくとも1種の濃度が0.1g/L未満であると反応性が不十分であり、30g/Lを超えるとコストが高くなる。

【0035】上記水系組成物と金属材料の表面との接触は、特に制限されないが、通常、該水系組成物を金属材料表面にスプレーするかまたは金属材料を該水系組成物に浸漬することにより行うことができる。上記処理時の該水系組成物の温度は、特に制限されないが、通常40~60℃であることが好ましい。スプレーの場合、スプレー後1~30秒程度放置するのが好ましく、浸漬の場合、浸漬時間は1~30秒程度であるのが好ましい。この接触によって金属材料表面がエッチングされ部分的な界面pHの上昇が起こり、この際に重合体が表面に析出し、これを被覆する。反応型皮膜を形成させる場合には、接触処理後、通常、未反応物を水洗により除去する。ついで、通常、塗膜の乾燥を行うが、この際の乾燥温度は、特に制限されないが、通常60~200℃であることが好ましく、乾燥は通常熱風乾燥により行う。乾燥皮膜について、皮膜厚、皮膜付着量および被覆率、さらにはリン酸系化合物の付着量および有機ケイ素化合物の付着量は、本発明の被覆金属材料について説明した範囲になるように調整するが、この調整は、上記水系組成物中の重合体の濃度、エッチング剤の濃度、リン酸系化合物の濃度、有機ケイ素化合物の濃度、処理温度、処理時間等を調整することにより行うことができる。反応型皮膜を形成させることによるメリットは、薄い皮膜厚で高い被覆率が達成され、かつ、均一性の良い皮膜が得られることである。

【0036】塗布型皮膜を形成させる場合の本発明の被覆金属材料の製造は、すでに述べたごとく、上記重合体と水からなり、必要に応じてリン酸系化合物および有機ケイ素化合物の少なくとも1種を含有する水系組成物であって、重合体の濃度が0.01g/L以上であり、リン酸系化合物および有機ケイ素化合物の少なくとも1種の濃度が0.01g/L以上である該水系組成物を金属材料の表面に塗布して該表面にフィルムラミネート用下地皮膜を形成させ、ついで該表面を乾燥することにより行うことができる。

12

【0037】上記において重合体、リン酸系化合物および有機ケイ素化合物としては、本発明の被覆金属材料についての説明で挙げたものと同じものを挙げるができる。重合体の濃度は0.01g/L以上であることが必要であり、0.01~10g/Lであることが好ましく、0.1~2g/Lであることがさらに好ましい。重合体の濃度が0.01g/L未満であると充分な付着量が得られず、10g/Lを超えるとコストが高くなる。リン酸系化合物および有機ケイ素化合物の少なくとも1種の濃度は0.01g/L以上であることが必要であり、0.01~30g/Lであることが好ましく、0.05~3g/Lであることがさらに好ましい。リン酸系化合物および有機ケイ素化合物の少なくとも1種の濃度が0.01g/L未満であると充分な付着量が得られず、30g/Lを超えるとコストが高くなる。上記水系組成物のpHは、反応型皮膜を形成させる場合と異なり、任意的であり特に制限されないが、通常3~6程度であることが適当である。

【0038】上記水系組成物の金属材料表面への塗布は、特に制限されないが、通常、該水系組成物を金属材料表面にロールコート等にて塗布することにより行うことができる。塗布時の該水系組成物の温度は、特に制限されないが、通常15~35℃であることが好ましい。ついで、通常、塗膜の乾燥を行うが、この際の乾燥温度は、特に制限されないが、通常80~200℃であることが好ましく、乾燥は通常熱風乾燥により行う。乾燥皮膜について、皮膜厚、皮膜付着量および被覆率、さらにはリン酸系化合物の付着量および有機ケイ素化合物の付着量は、本発明の被覆金属材料について説明した範囲になるように調整するが、この調整は、上記水系組成物中の重合体の濃度、リン酸系化合物の濃度、有機ケイ素化合物の濃度、塗布温度等を調整することにより行うことができる。塗布型皮膜を形成させることによるメリットは、連続工程の一環として処理を行えることである。すなわち、連続工程でフィルムラミネートを行う場合の、前処理として、塗布型皮膜形成を行える点である。

【0039】上記のようにして調製した、金属材料の表面にフィルムラミネート用下地皮膜を形成させた、本発明の被覆金属材料にフィルムをラミネートする場合、その方法は従来のクロム系の下地皮膜が施された被覆金属材料にフィルムをラミネートする場合と同様で良い。ラミネートするフィルムは特に制限されず、従来の技術の項で述べたような従来使用されているラミネート用フィルムを用いることができる。具体的には例えばポリエステルフィルム、特にテレフタル酸ビニルを主体とするフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム等の熱可塑性樹脂のフィルムが挙げられる。ラミネートするフィルムの形状は特に制限されないが、通常板状、シート状等のものを使用する。かかるフィルムのラミネート方法についても特に制限はないが、通常フィル

(8)

特開平10-46101

13

14

ムを加熱軟化させてラミネートする。この際接着剤の使用は通常不要であるが、使用しても構わない。

【0040】

【実施例】以下に本発明の地下皮膚膜に関し、幾つかの実施例を挙げ、その有用性を比較例と対比して示す。

【金属材料】

1 アルミニウム合金板

市販のアルミニウム-マンガン合金板 (JIS A3004 板厚: 0.3mm 板寸法: 200×300mm) を、市販の酸性洗浄剤 (パルクリーン500: 日本パーカライジング株式会社製) の8%水溶液を75℃で20秒スプレーすることにより洗浄し、ついで水洗して表面を清浄にした。

2 銅板

市販の冷延銅板 (JIS SPCC 板厚: 0.3mm 板寸法: 200×300mm) を、市販の洗浄剤 (フラインクリーナー4328: 日本パーカライジング株式会社製) の2%水溶液を60℃で20秒スプレーすることにより洗浄し、ついで水洗して表面を清浄にした。

【0041】【被覆金属材料の製造】アルミニウム合金板または銅板を下記実施例または比較例にしたがって被覆処理し、反応型地下皮膚膜または塗布型地下皮膚膜を形成させた。

【0042】【炭素付着量測定方法】上記地下皮膚膜の炭素付着量 (mg/m^2) を市販の表面炭素分析装置 (LECO製) を用いて測定した。サンプルサイズは32 cm^2 で測定条件は400℃-8分とした。

【被覆率および皮膜厚】上記地下皮膚膜の状態を市販のXPS (X線光電子分光分析) 装置 (島津製作所製) を用いて分析した。励起X線としてMgを用い、条件は8kV-30mAとした。試料のサイズは $\phi 5\text{mm}$ とした。最表面を2nmスパッタリングして、定性分析を行った。この際検出された元素を定量計算し、前述の式(V)に従い、被覆率を算出した。また、XPS装置に市販のアルゴンスパッタリングガン (島津製作所製) を併設し、スパッタリングにて皮膜を破壊除去した。スパッタリングの条件は600V-50mAとした。この際

水系組成物1

下記水溶性重合体1固形分

pH 6.0 (リン酸で調整)

水溶性重合体1

X' が、式(I)で表されるそれぞれの構成単位において独立に、水素原子または $Z'' = -\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)$ であり、 $Y' = Y'' =$ 水素原子であり、 Z'' 基の導入率がベンゼン環1個あたり0.5個である式(I)で表され

水系組成物2

下記水溶性重合体2固形分

pH 6.0 (リン酸で調整)

水溶性重合体2

X' が、式(I)で表されるそれぞれの構成単位において

のスパッタリング時間より前述の方法にしたがって皮膜厚 (nm) を求めた。

【0043】【フィルムラミネートと成形】上記被覆金属材料にポリエステル系フィルム (膜厚30 μm) を180℃でラミネートした。その後、この金属材料を $\phi 14.0\text{mm}$ に打ち抜き、これを絞りカップを作製した。ついでこのカップを再度絞り、さらにしごき加工を3枚のダイで行い、絞りしごき缶を作製した。

【0044】【フィルムラミネートした被覆金属材料の性能評価】

1 成形性

絞りしごき加工した際に、破断した場合を「X」、破断しないもののキズが入った場合を「Δ」、破断はもちろんキズもない場合を「O」として評価した。

2 耐食性

絞りしごき加工により成形した缶体を用い、市販のエンメルレーター (Peco社製) でめれ電流を測定した。測定液は0.5%の食塩水を用い、8.3Vで4秒後の電流値を測定した。電流値は低い方が好ましい。0.3mA未満の場合を「O」、0.3mA以上1.0mA未満の場合を「Δ」、1.0mA以上の場合を「X」として評価した。

3 密着性

絞りしごき加工により成形した缶体を市販の減面器でレトリート (=加圧蒸気中で加温) した。条件は121℃-30分とした。レトリート処理後のフィルムの密着状態より密着性を評価した。剥離が全くない場合を「O」、一部剥離の場合を「Δ」、全面剥離の場合を「X」として評価した。

4 環境安全性

地下皮膚膜を形成するに際して、人体に有害な物質である6価クロムを使用する場合を「X」、使用しない場合を「O」として評価した。

【0045】実施例1

上記アルミニウム合金板に下記水系組成物1を塗布し、ついで80℃で塗膜を乾燥して塗布型地下皮膚膜を形成させた。

2.0 g/L

る重合体であって、平均分子量3000のもの

【0046】実施例2

上記アルミニウム合金板に下記水系組成物2を塗布し、ついで80℃で塗膜を乾燥して塗布型地下皮膚膜を形成させた。

0.5 g/L

て独立に、水素原子または $Z'' = -\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)$ であり、 Y' が式

50

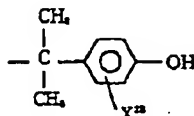
(9)

特開平10-46101

15

【0047】

【化9】



【0048】(式中、X''は、式(1)で表されるそれぞれの構成単位において独立に、水素原子またはZ''=

水系組成物3

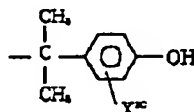
HF	0.05 g/L
H ₃ PO ₄	2.0 g/L
Na ₃ P ₂ O ₇ ・10H ₂ O	2.0 g/L
下記水溶性重合体3固形分	5.0 g/L
pH 4.0 (水酸化ナトリウムで調整)	

水溶性重合体3

X'が、式(1)で表されるそれぞれの構成単位において独立に、水素原子またはZ''=-CH₂N(CH₂CH₂OH)であり、Y'が式

【0050】

【化10】



水系組成物4

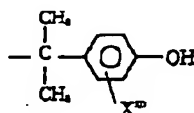
HF	0.05 g/L
H ₂ O ₂	1.0 g/L
H ₃ PO ₄	2.0 g/L
Na ₃ P ₂ O ₇ ・10H ₂ O	2.0 g/L
下記水溶性重合体4固形分	5.0 g/L
pH 3.5 (水酸化ナトリウムで調整)	

水溶性重合体4

X'が、式(1)で表されるそれぞれの構成単位において独立に、水素原子またはZ''=-CH₂N(CH₂CH₂CH₂OH)(CH₂)であり、Y'が式

【0053】

【化11】



水系組成物5

水溶性重合体1固形分	2.0 g/L
H ₂ ZrF ₆	0.1 g/L
H ₃ PO ₄	0.1 g/L
pH 6.0 (アンモニア水で調整)	

【0056】実施例6

-CH₂N(CH₂)₃である)で表される基であり、Y'が水素原子であり、Z''基+Z''基の導入率がベンゼン環1個あたり1.0個である式(1)で表される重合体であって、平均分子量1500のもの

【0049】実施例3

上記アルミニウム合金板に下記水系組成物3を組成物温度50℃で20秒スプレーし、表面を水洗-脱イオン水洗し、ついで80℃で塗膜を乾燥して反応型下地皮膜を形成させた。

【0051】(式中、X''は、式(1)で表されるそれぞれの構成単位において独立に、水素原子またはZ''=-CH₂N(CH₂CH₂OH)である)で表される基であり、Y'が水素原子であり、Z''基+Z''基の導入率がベンゼン環1個あたり0.75個である式(1)で表される重合体であって、平均分子量5000のもの

【0052】実施例4

上記アルミニウム合金板に下記水系組成物4を組成物温度60℃で4秒浸漬し、表面を水洗-脱イオン水洗し、ついで80℃で塗膜を乾燥して反応型下地皮膜を形成させた。

【0054】(式中、X''は、式(1)で表されるそれぞれの構成単位において独立に、水素原子またはZ''=-CH₂N(CH₂CH₂CH₂OH)(CH₂)である)で表される基であり、Y'が水素原子であり、Z''基+Z''基の導入率がベンゼン環1個あたり0.50個である式(1)で表される重合体であって、平均分子量7500のもの

【0055】実施例5

上記鋼板に下記水系組成物5を塗布して塗布型下地皮膜を形成させ、ついで80℃で塗膜を乾燥した。

50 上記鋼板に下記水系組成物6を塗布し、ついで80℃で

(10)

特開平10-46101

17

18

塗膜を乾燥して塗布型下地皮膜を形成させた。

水系組成物 6	
水溶性重合体 3 固形分	2.0 g/L
H ₂ ZrF ₆	0.1 g/L
H ₃ PO ₄	0.1 g/L
γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0.05 g/L
pH 6.0 (アンモニア水で調整)	

【0057】実施例 7
上記鋼板に下記水系組成物 7 を組成物温度 60℃ で 10

秒浸漬し、表面を水洗-脱イオン水洗し、ついで 80℃
で塗膜を乾燥して反応型下地皮膜を形成させた。

水系組成物 7

HF	0.10 g/L
H ₂ O ₂	2.0 g/L
H ₃ PO ₄	2.0 g/L
Na ₂ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	2.0 g/L
下記水溶性重合体 3 固形分	5.0 g/L

pH 4.0 (水酸化ナトリウムで調整)

【0058】比較例 1

上記アルミニウム合金板に、市販のリン酸クロメート化
成剤 (アルクロム K702 : 日本パーカライジング株式
会社製) の 4% 水溶液を該水溶液温度 50℃ で 10 秒ス
プレーし、表面を水洗-脱イオン水洗し、ついで 80℃
で塗膜を乾燥して下地皮膜を形成させた。

剤 (アロジン N-405 : 日本パーカライジング株式会
社製) の 2% 水溶液を該水溶液温度 40℃ で 10 秒スプ
レーし、表面を水洗-脱イオン水洗し、ついで 80℃ で
塗膜を乾燥して下地皮膜を形成させた。

【0060】比較例 3

上記鋼板に下記水系組成物 8 を塗布し、ついで 80℃ で
塗膜を乾燥して下地皮膜を形成させた。

【0059】比較例 2

上記アルミニウム合金板に、市販のジルコニウム系化成

水系組成物 8

H ₂ ZrF ₆	0.1 g/L
H ₃ PO ₄	0.1 g/L
γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0.05 g/L

pH 6.0 (アンモニア水で調整)

【0061】比較例 4

市販の TFS (クロム系の皮膜処理が施されている) を
用いた。

【0062】上記実施例 1~7 および比較例 1~4 にお
いて製造した被覆金属材料の下地皮膜の皮膜厚、炭素付
着量、被覆率を表 1 に示す。また、該被覆金属材料の性
能の評価結果も表 1 に併せて示す。表 1 の結果から明ら
かなように、実施例 1~7 の本発明の被覆金属材料は成
形性、耐食性、密着性および環境安全性のすべてに優れ

30 ている。他方、リン酸クロメート皮膜を施した比較例 1
の被覆金属材料、ジルコニウム系皮膜を施した比較例 2
の被覆金属材料、本発明で使用する重合体を含まない皮
膜を施した比較例 3 の被覆金属材料および TFS は、成
形性、耐食性、密着性および環境安全性をすべてを満足
することはできない。

【0063】

【表 1】

(11)

特開平 10-48101

19

20

表 1. 評価結果

	試験		下地処理				性能評価			
	素材	方法	皮膜厚さ .01	C付着量 mg/m ²	塩分率 %	P付着量 mg/m ²	B付着量 mg/m ²	成形性	耐食性	密着性
実施例 1	アルミ	塗布	200	200	95	5	0	○	○	○
実施例 2	アルミ	塗布	100	100	90	5	0	○	○	○
実施例 3	アルミ	反応	20	20	95	3	0	○	○	○
実施例 4	アルミ	反応	30	30	97	3	0	○	○	○
実施例 5	銅板	塗布	250	250	95	10	0	○	○	○
実施例 6	銅板	塗布	250	250	95	5	2	○	○	○
実施例 7	銅板	反応	15	15	90	2	0	○	○	○
比較例 1	アルミ	反応	50	2 [※]	85	10	0	△	×	×
比較例 2	アルミ	反応	25	2 [※]	85	5	0	×	測定不能 [※]	測定不能 [※]
比較例 3	銅板	塗布	100	2 [※]	80	4	1	×	測定不能 [※]	測定不能 [※]
比較例 4	TPB	なし	-	2 [※]	-	0	0	○	○	×

*1: 大気からの表面汚染に起因し検出されたものである

*2: 缶に成形できなかった。耐食性、密着性は缶に成形できたものについて試験するため、測定不能と記した。

【0064】

【発明の効果】本発明の被覆金属材料は成形性、耐食

性、密着性および環境安全性のすべてに優れている。